

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 717 818**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **94 03516**

⑤1 Int Cl⁶ : C 08 F 220/18, 2/24, C 09 D 133/08, 133/10,
5/02(C 08 F 220/18, 222:30)

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 25.03.94.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 29.09.95 Bulletin 95/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

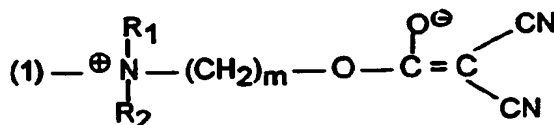
⑦2 Inventeur(s) : Chamot Dominique, Dobler Francis et
Gingreau Catherine.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Seugnet Jean-Louis Rhone-Poulenc
Chimie.

⑤4 Latex à caractère zwitterionique.

⑤7 La présente invention concerne un latex synthétique
zwitterionique susceptible de coalescer en un film à résis-
tance améliorée à l'humidité, caractérisé en ce qu'au moins
une partie des polymères constitutifs du latex comporte
dans leur chaîne, une quantité efficace de motif de formule
(1):



L'invention vise également un procédé de préparation
d'un tel latex et son utilisation, plus particulièrement pour
peinture - dispersion ou - émulsion aqueuse.

FR 2 717 818 - A1



La présente invention concerne un latex synthétique à caractère zwitterionique.

- 5 Un latex synthétique est constitué de particules de polymère généralement sphériques, dispersées dans une phase aqueuse. Les latex, sont essentiellement directement employés pour former des films (ou pellicules) obtenus par coalescence des particules quand l'eau s'évapore. Cette aptitude à la filmification (formation d'un film) est bien
10 entendu la propriété la plus recherchée dans les grandes applications industrielles (peintures, adhésifs sensibles à la pression, colles, additifs pour ciment, compositions pour couchage du papier etc...) où le latex joue le rôle de liant. L'importance économique croissante de ce type d'utilisation répond à des impératifs écologiques et de sécurité (absence de solvants organiques).
- 15 Cependant, les films doivent présenter des propriétés variées adaptées à chaque utilisation comme par exemple de bonnes propriétés mécaniques (résistance), optiques (transparence) adhésion au support, résistance à l'état humide. L'existence de ces propriétés, à un degré plus ou moins élevé, dépend de très nombreux paramètres dont en particulier le choix des monomères, du tensio-actif, du procédé de synthèse et des
20 conditions de coalescence.

Il est apparu récemment dans la littérature, des latex spéciaux présentant des propriétés particulières. Il s'agit essentiellement d'une part, des latex dits structurés dans lesquels une répartition hétérogène de deux ou plusieurs polymères de nature différente est
25 favorisée au sein des particules et, d'autre part, des latex dits fonctionnalisés ou une fonction chimique, apportée par un monomère de départ, est présente, soit en surface, soit à l'intérieur des particules.

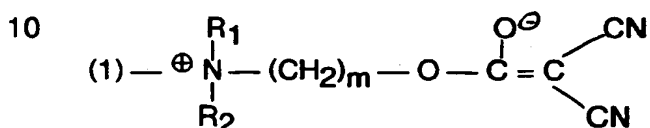
La présente invention a précisément pour but de proposer un latex synthétique à
30 caractère zwitterionique présentant des propriétés mécaniques renforcées et une meilleure tenue à l'humidité.

Un autre but de la présente invention est de proposer un latex synthétique à caractère zwitterionique et hydrophobe qui conserve de bonnes propriétés mécaniques des films
35 coalescés de latex à l'état humide.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de préparation de latex indiqués ci-dessus.

Un autre but de l'invention est de proposer l'utilisation de tels latex comme liant, plus particulièrement dans les peintures -émulsion et les peintures -dispersions.

- 5 Ce but et d'autres est atteint par la présente invention qui concerne en effet un latex synthétique zwitterionique susceptible de coalescer en un film à résistance améliorée à l'humidité, caractérisé en ce qu'au moins une partie des polymères constitutifs du latex, comporte dans leur chaîne une quantité efficace de motif de formule (1) :



dans laquelle :

15

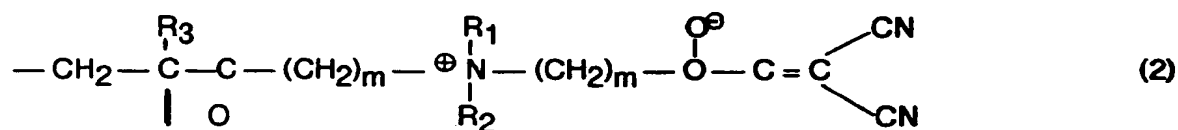
- Les radicaux R_1 et R_2 identiques ou différents sont choisis parmi un radical hydrocarboné contenant au plus 20 atomes de carbone,

20

- m est un nombre entier choisi entre 1 et 10 inclus, de préférence entre 1 et 3 inclus.

- 25 Selon un mode préféré de mise en oeuvre l'invention vise plus particulièrement un latex synthétique zwitterionique susceptible de coalescer en un film à résistance améliorée à l'humidité, caractérisé en ce qu'au moins une partie des polymères constitutif du latex comporte dans leur chaîne une quantité efficace de motif de formule (2) :

30



dans laquelle :

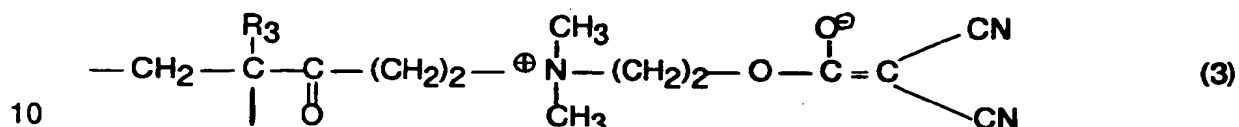
35

- le radical R_3 est choisi parmi un atome d'hydrogène et le radical méthyle

- les radicaux R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont tels que définis à la formule (1) ci-dessus,

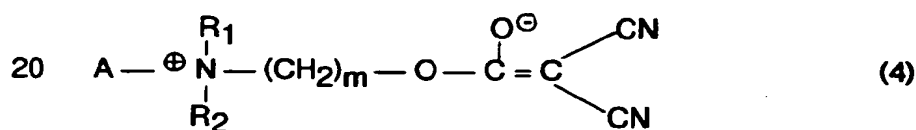
- m et n identiques ou différents sont des nombres entiers choisis entre 1 et 10 inclus, de préférence entre 1 et 3 inclus.

De façon encore plus préférée compte tenu, d'une part des propriétés avantageuses qu'il confère au latex et, d'autre part, de sa compatibilité avec les monomères acrylates, le motif répond à la formule (3) :



avec R₃ est H ou méthyle.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un latex à caractère zwitterionique tel que défini ci-dessus. Ce procédé est caractérisé en ce qu'on polymérise en émulsion aqueuse au moins un monomère à insaturation éthylénique avec une quantité efficace d'au moins un monomère zwitterionique de formule (4) :



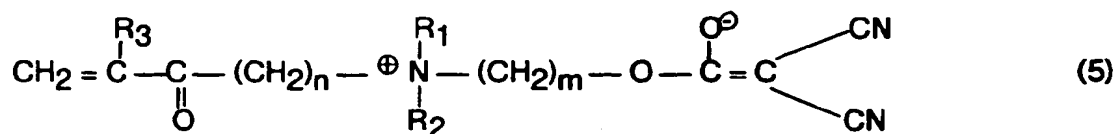
dans laquelle :

- les radicaux R₁ et R₂ identiques ou différents sont choisis parmi un radical hydrocarboné contenant au plus 20 atomes de carbone,

- m est un nombre entier choisi entre 1 et 10 inclus, de préférence entre 1 et 3 inclus,

- A est un radical hydrocarboné comportant entre 2 et 20 atomes de carbone, éventuellement jusqu'à 4 hétéro atomes choisis parmi O, S et N et au moins une insaturation éthylénique.

De façon préférée, compte tenu d'une part des propriétés avantageuses qu'il confère au latex et, d'autre part, de sa compatibilité avec les monomères acrylates, le monomère zwitterionique répond à la formule (5) :



5 dans laquelle :

- R_1 et R_2 , identiques ou différents sont choisis parmi un radical hydrocarboné contenant au plus 20 atomes de carbone,

10 - m et n identiques ou différents sont choisis entre 1 et 3 inclus,

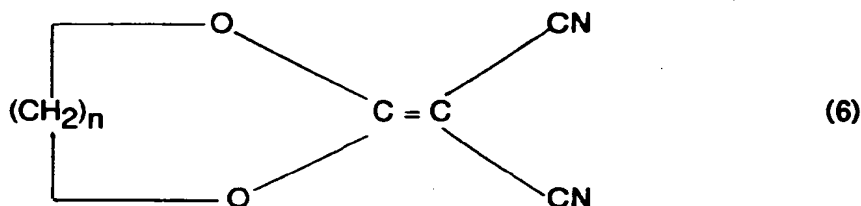
- R_3 est choisi parmi un radical méthyle et un atome d'hydrogène.

De façon encore plus préférée $n = m = 2$ et R_3 est H ou méthyle.

15

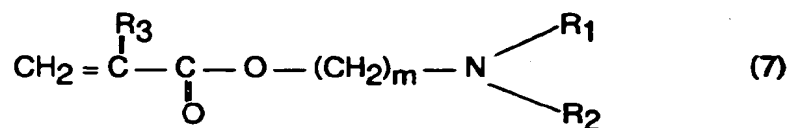
Les monomères zwitterioniques de formule (5) peuvent être préparés par ouverture du cycle de l'acétal de cyanoéthylène de formule (6) :

20



25 dans laquelle n a la signification donnée ci-dessus pour les produits de formule (5), par l'amine tertiaire correspondante de formule (7) :

30

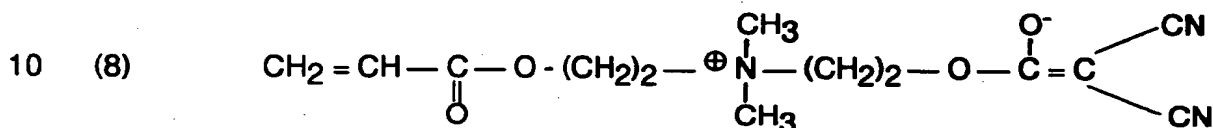


dans laquelle m , R_1 , R_2 et R_3 ont la signification donnée ci-dessus pour les produits de formule (5).

35 La réaction peut être effectuée à température ambiante pendant 24 heures dans le tétrahydrofurane en suivant par exemple le mode opératoire de M. L. PUJOL - FORTIN et J. C. GALIN, Macromolécules, 1991, 24, p. 4523 - 4530 -.

Dans toutes les formules indiquées ci-dessus, R₁ et R₂ identiques ou différents peuvent plus spécifiquement représenter un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 6, un radical cycloalkyle, un radical phényle.

- 5 De façon préférée, compte tenu d'une part des propriétés qu'il confère au latex et d'autre part, de sa compatibilité avec les monomères acryliques, on recommande d'utiliser le monomère zwitterionique de formule :



Par quantité efficace de monomère zwitterionique, on entend une quantité suffisante pour conférer au latex les propriétés d'usage désirées à l'état humide. Pour fixer les
15 idées, on recommande d'utiliser de 0,05 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 10 % en poids, de façon encore plus préférée de 0,5 à 5 % en poids de monomère de formule (4), (5) ou (8) par rapport au poids total de monomères.

Comme monomère à insaturation éthylénique, on vise plus spécifiquement selon l'invention les monomères choisis parmi le styrène, le butadiène, les esters
20 (méth)acryliques, les nitriles vinyliques et les esters vinyliques. Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂, de préférence C₁-C₈, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le
25 méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle... Les nitriles vinyliques incluent ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile, les esters vinyliques incluent l'acétate de vinyle, le popionate de vinyle, le versatate de vinyle et le butyrate de vinyle.

Le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par l'alphaméthylstyrène ou le
30 vinyltoluène.

Les monomères indiqués ci-dessus peuvent être copolymérisés avec d'autres monomères parmi lesquels on peut plus particulièrement citer :

- 35 - les acides mono-et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les

alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,

5 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide,

10 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,

15 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (meth)acrylates d'aminoalkyle et les (meth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthylacrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthylacrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthylacrylamide ou -méthacrylamide... de même que les monomères zwitterioniques comme l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle...

20 - les esters des acides (meth)acryliques avec des alcanediols contenant de préférence 2 - 8 atomes de carbone tels que le mono (meth)acrylate de glycol, le mono(meth)acrylate d'hydroxypropyle, le mono (meth)acrylate de 1-4 butanediol ainsi que les monomères comportant deux doubles liaisons polymérisables comme le diméthacrylate d'éthylène-glycol.

25

La polymérisation est réalisée de manière connue en soi, en émulsion aqueuse en présence d'au moins un initiateur radicalaire avec une concentration en monomères dans le milieu réactionnel comprise généralement entre 20 et 60 % en poids. Tout type d'initiateur ou amorceur à radicaux libres habituels dans la polymérisation radicalaire
30 peut convenir.

Des exemples d'initiateurs comprennent les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, les persulfates de sodium, de potassium ou d'ammonium, et les initiateurs cationiques comme l'azobis(isobutyronitrile) le 4-4'azobis
35 (acide 4-cyano valérique).

Ces initiateurs peuvent être associés à un réducteur comme par exemple le bisulfite. La quantité se situe en général entre 0,05 et 2 % en poids par rapport à la quantité des monomères.

La température de polymérisation, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 50°C et 100°C, de préférence entre 70 et 90°C. Dans le cas où la polymérisation est effectuée en émulsion aqueuse, la stabilisation des particules est assurée, si nécessaire, par tout système de stabilisation colloïdale connu comme les émulsifiants anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques. La polymérisation peut être réalisée en continu, en discontinu ou semi-continu avec introduction d'une partie des monomères en continu et être du type "ensemencé" ou "incremental" selon toute variante connue pour l'obtention des particules de structure homogène et hétérogène.

On recommande d'utiliser comme monomère principal un acrylate d'alkyle ledit alkyle ayant de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement l'acrylate ou le méthacrylate de n butyle ou l'acrylate et le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle à une teneur pondérale d'au moins 30 % de préférence d'au moins 40 %, par rapport au poids total des monomères. Les autres monomères sont pour l'essentiel choisis la plupart du temps parmi le styrène, le butadiène et le (méthyl)acrylate de méthyle.

Sans vouloir limiter le présente invention à une théorie scientifique, on peut dire que le choix d'un monomère acrylate et du monomère zwitterionique permet de satisfaire les deux conditions complémentaire suivantes :

- la présence d'une matrice peu polaire et très mobile d'acrylate et en particulier d'acrylate de n-butyle est un facteur important pour l'obtention d'une morphologie à 2 phases,
- la présence de motifs zwitterioniques conformes à l'invention, de fort moment dipolaire mais d'hydrophilie relativement faible favorise l'apparition de microdomaines rigides moins sensibles à une éventuelle plastification sélective par l'humidité.

Le motif de formule (1) présente à la fois un moment dipolaire du zwitterion qui est de 25,9 Debye dans le cas du motif particulier ammonéthoxydicynoéthénolate de formule (3) ainsi qu'une hydrophilie beaucoup plus faible comparée à l'hydrophilie des sulfobétaines connues. Le film issu d'un latex conforme à l'invention présente une meilleure résistance à l'eau et de bonnes propriétés mécaniques à sec qui se conservent à l'état humide.

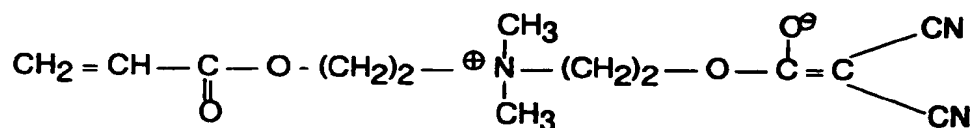
Les latex selon l'invention sont plus particulièrement utilisables comme liant pour peinture -émulsion ou peinture- dispersion aqueuse. Les peintures comportent, en plus des adjuvants et des matières pulvérulantes usuelles, du latex conforme à la présente invention.

L'invention est illustrée par l'exemple suivant, de réalisation donné à titre illustratif nullement limitatif. Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf indications contraires, les parties et pourcentages sont en poids.

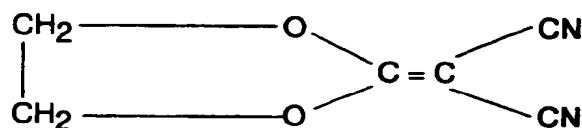
EXEMPLE

1-1 Préparation du monomère zwitterionique

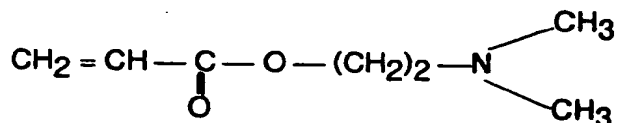
On prépare le monomère zwitterionique de formule :



Par réaction pendant 24 heures dans le tétrahydrofurane à température ambiante d'acétal de dicyanoéthylène de formule :



sur l'amine tertiaire de formule :



Le rendement est de 94 %.

Le monomère obtenu est caractérisé par un doublet à 2189 - 2170 cm^{-1} pour le spectre infrarouge et présente deux pics à 205 nm et 237 nm pour le spectre UV.

Le monomère est peu soluble dans l'eau et l'éthanol à température ambiante (environ 50 mg/l). Sa solubilité dans l'eau augmente avec la température et est d'environ 20 % en masse à 60°C.

5

1-2 Polymérisation en émulsion

Exemple comparatif A

- 10 Dans un réacteur en verre d'un litre à double enveloppe muni d'un réfrigérant et d'un agitateur on introduit :

	eau	130 parties en poids
	docécylphényloxybenzène disulfonate de sodium	1 partie
15	(Dowfax 2 A ₁ sol aqueux, à 45 %)	
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ persulfate d'ammonium	0,8 parties
	Styrène	48,35 parties
	Acrylate d'éthyl-2 hécyle	48,35 parties
	Acide acrylique	3,3 parties
20	Soude	0,9 parties

On charge tout d'abord dans le réacteur la totalité de l'eau, le Dowfax, et seulement 0,3 parties de persulfate d'ammonium on ajoute ensuite en continu les 0,5 parties de persulfate, la soude et tous les monomères pendant 4 heures à 75°C.

25

Sur le latex ainsi obtenu on mesure les paramètres suivants :

la viscosité (v en mPa.s) : la viscosité du latex est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield (aiguille n° 1, 50 tours par minute).

30

Le pH (pH mètre KNICK 646).

La densité optique (DO/C) (unités cgs) à l'aide d'un spectrophotomètre Gilford 300 N après dilution de 25 mg à 0,5 g de latex dans 150 g d'eau épurée selon la densité optique du latex.

35

La granulométrie (en nm) à l'aide d'un Nanosizer COULTER.

L'extrait sec ES (%) par mise à l'étuve à 150°C pendant une heure.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

5 **Mesure des propriétés mécaniques :**

Des échantillons de latex sont placés dans des moules en silicones en vue de préparer des films éprouvettes coalescés de 2 mm d'épaisseur.

10 Le film est séché à 23°C sous 50 % d'humidité pendant une semaine.

Les propriétés mécaniques du film sont évaluées sur au moins 3 éprouvettes de norme H₃ sur un appareil Adame! Lhomargy DY22 à sec puis après une durée d'immersion dans l'eau de 1 heure et de 24 heures. On mesure ainsi la contrainte à la rupture (sigma en 10⁻¹ MPa (mégapascals)) et l'allongement (Epsilon en %). Les mesures sont effectuées sur un latex non neutralisé et sur un latex neutralisé à pH = 8.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

20 **Exemple B conforme à l'invention :**

On répète exactement le monde opératoire de l'exemple A, sauf qu'on ajoute en continu pendant 4 heures, 3 parties en poids de monomère zwitterionique (calculées en sec) à une teneur de 8,1 g pour 100 ml d'eau.

25

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2 ci-après.

Du tableau 2 il ressort clairement la remarquable conservation des propriétés mécaniques à l'état humide du film préparé à partir du latex B conforme à l'invention, par rapport à celles du film préparé à partir du latex témoin A préparé sans monomère zwitterionique.

30

35

TABLEAU 1

Exemple	ES (%)	v (mPa.s)	pH	DO/C (cgs)	Granulométrie (nm)
A comparatif	36,5	23	4,7	813	210
B	34,1	16	5,1	950	180

5

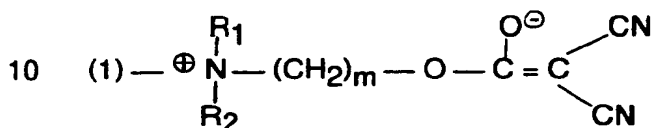
TABLEAU 2

10

Temps d'immersion (h)		Latex non neutralisé		Latex neutralisé à pH8	
		Exemple A comparatif	Exemple B	Exemple A comparatif	Exemple B
0	Sigma	17,9	15,4	17,9	22,9
	Epsilon	1265	890	1380	810
1 h	Sigma	18,0	16,0	10,8	17,4
	Epsilon	1670	1220	1610	1200
24 h	Sigma	12,5	16,7	9,5	18
	Epsilon	1735	1220	2300	1200

REVENDICATIONS

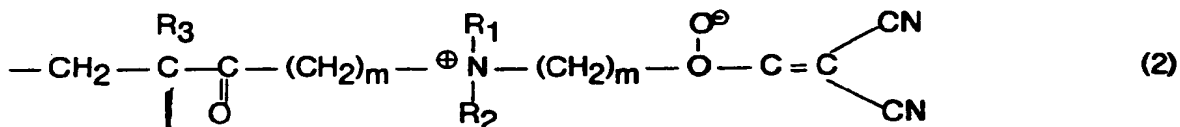
- 1- Latex synthétique zwitterionique susceptible de coalescer en un film à résistance améliorée à l'humidité, caractérisé en ce qu'au moins une partie des polymères constitutifs du latex, comporte dans leur chaîne une quantité efficace de motif de formule (1) :



dans laquelle :

- Les radicaux R_1 et R_2 identiques ou différents sont choisis parmi un radical hydrocarboné contenant au plu 20 atomes de carbone.
- m est un nombre entier choisi entre 1 et 10 inclus, de préférence entre 1 et 3 inclus.

- 2- Latex synthétique zwitterionique susceptible de coalescer en un film à résistance améliorée à l'humidité, caractérisé en ce qu'au moins une partie des polymères constitutif du latex comporte dans leur chaîne une quantité efficace de motif de formule (2) :

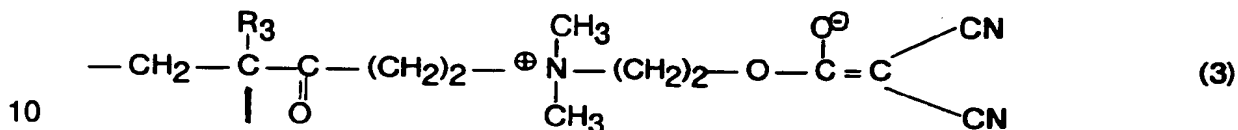


dans laquelle :

- le radical R_3 est choisi parmi un atome d'hydrogène et le radical méthyle
- les radicaux R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont tels que définis à la formule (1) ci-dessus,

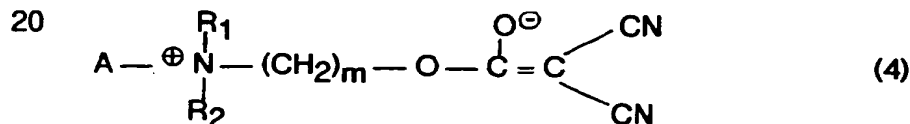
- m et n identiques ou différents sont des nombres entiers choisis entre 1 et 10 inclus, de préférence entre 1 et 3 inclus.

- 5 3- Latex selon la revendication 2, caractérisé en ce que le motif répond à la formule (3) :



avec R₃ est H ou méthyle.

- 15 4- Procédé de préparation d'un latex à caractère zwitterionique, caractérisé en ce qu'on polymérise en émulsion aqueuse au moins un monomère à insaturation éthylénique avec une quantité efficace d'au moins un monomère zwitterionique de formule (4) :



dans laquelle :

25

- les radicaux R₁ et R₂ identiques ou différents sont choisis parmi un radical hydrocarboné contenant au plus 20 atomes de carbone,

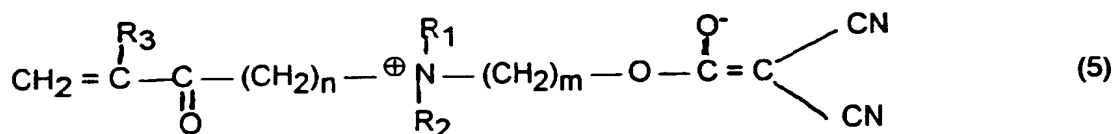
30

- m est un nombre entier choisi entre 1 et 10 inclus, de préférence entre 1 et 3 inclus,

35

- A est un radical hydrocarboné comportant entre 2 et 20 atomes de carbone, éventuellement jusqu'à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N et au moins une insaturation éthylénique.

- 5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le monomère zwitterionique répond à la formule (5) :



5

dans laquelle :

- R_1 et R_2 , identiques ou différents sont choisis parmi un radical hydrocarboné contenant au plus 20 atomes de carbone,

10

- m et n identiques ou différents sont choisis entre 1 et 3 inclus,

- R_3 est choisi parmi un radical méthyle et un atome d'hydrogène.

15

6- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que dans la formule 5, $n = m = 2$ et R_3 est H au méthyle.

20

7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,05 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 %, de façon encore plus préférée de 0,5 à 5 % en poids de monomère zwitterionique.

25

8- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de monomère comporte au moins 60 %, de préférence au moins 80 % en poids de monomère d'acrylate d'alkyle, ledit alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence l'acrylate ou le méthacrylate de *n*-butyle.

30

9- Utilisation d'un latex tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou obtenu par la mise en oeuvre d'un procédé tel que défini aux revendications 5 à 8 comme liant pour peinture -émulsion ou dispersion aqueuse-.

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2717818

**N° d'enregistrement
national**

FA 497763
FR 9403516

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO-A-93 01221 (BIOCOMPATIBLES LTD.) ---	
A	US-A-3 271 478 (G.F.D'ALELIO) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
28 Novembre 1994		Cauwenberg, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons * : membre de la même famille, document correspondant		